



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 43 12 126 A 1

51 Int. Cl.⁵:
G 01 N 27/40
C 25 B 11/00
H 01 M 4/86

21 Aktenzeichen: P 43 12 126.8
22 Anmeldetag: 14. 4. 93
43 Offenlegungstag: 20. 10. 94

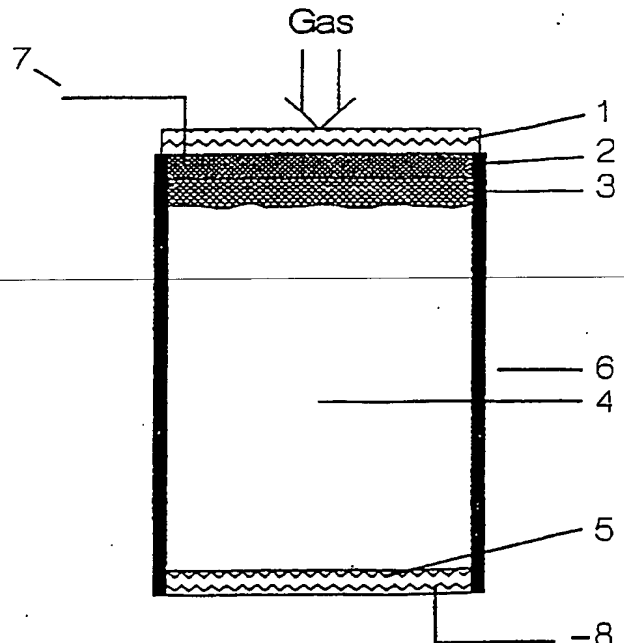
DE 43 12 126 A 1

- 71 Anmelder:
Mannesmann AG, 40213 Düsseldorf, DE
- 74 Vertreter:
Meissner, P., Dipl.-Ing.; Presting, H., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 14199 Berlin
- 72 Erfinder:
Braden, Christoph, Dipl.-Phys. Dr., 5000 Köln, DE;
Gojowczik, Martina, 4019 Monheim, DE; Pfenning,
Dirk, Dipl.-Ing. Dr., 8000 München, DE; Ohst, Holger,
Dipl.-Chem. Dr., 5068 Odenthal, DE; Hildenbrand,
Karlheinz, Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE
- 56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:
- | | |
|----|--------------|
| DE | 40 04 153 C1 |
| DE | 41 12 508 A1 |
| DE | 41 04 776 A1 |
| DE | 37 22 019 A1 |

DE	35 32 286 A1
DE	26 38 193 A1
DE	23 43 222 A1
DE	21 00 749 A1
DE	19 53 568 A1
US	46 14 575
EP	2 97 377 B1
EP	1 65 077 B1
SU	4 72 403

54 Gasdiffusionselektrode für elektrochemische Zellen

- 57 Die Gasdiffusionselektrode für elektrochemische Brandstoff- oder Sensorzellen beruht auf einer gasdurchlässigen porösen Diffusionsbarriere (1), die in feinverteilter Form einen elektrisch leitenden Katalysator (2) enthält und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbarriere (1) an ihrer Innenseite mit einer semipermeablen Membran (3) beschichtet ist. Dabei kann die Diffusionsbarriere (1) aus einer Polymermembran oder aus einer dünnen Keramikplatte bestehen.



DE 43 12 126 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Gasdiffusionselektrode für elektrochemische Zellen auf der Basis einer gasdurchlässigen, porösen Diffusionsbarriere, die in feinverteilter Form einen elektrisch leitenden Katalysator enthält.

Gasdiffusionselektroden sind ein wesentlicher Bestandteil von elektrochemischen Sensoren, aber auch von elektrochemischen Brennstoffzellen. In beiden Fällen liegt die elektrochemische Umsetzung eines in die Zelle eintretenden Gases an der katalytisch wirksamen Elektrodenoberfläche zugrunde, die auf der Innenseite der Diffusionsbarriere angebracht ist. Durch die Umsetzung werden Ionen gebildet, die durch den mit der Diffusionselektrode in Verbindung stehenden Zellenelektrolyt zu einer Gegenelektrode abtransportiert werden, so daß ein elektrischer Strom zwischen den beiden Elektroden erzeugt wird. Maßgebend für die physikalischen Eigenschaften der elektrochemischen Zelle ist daher in erster Linie die Dreiphasengrenze an der Diffusionselektrode, an der Gas, Elektrolyt und Elektrode eine gemeinsame Grenzfläche aufweisen, an der die elektrochemischen Umsetzungen stattfinden. Typische Gasdiffusionselektroden sind z. B. in L.W. Niedrach, H.R. Alford, J. Electrochem. Soc. 112, S. 117 (1965) beschrieben.

Die bisher bekannten Gasdiffusionselektroden leiden häufig an einer unzureichenden Stabilität der Dreiphasengrenze. Dies wirkt sich in der Praxis durch eine mangelnde Konstanz der Empfindlichkeit der Meßzelle aus. Insbesondere ändert sich die Empfindlichkeit in vielen Fällen durch Einwirkung mechanischer Kräfte wie z. B. Stöße oder Drehbewegungen. In ungünstigen Fällen hängt die Ausbildung der Dreiphasengrenze auch von der Lage der Zelle ab, so daß die Empfindlichkeit lageabhängig wird. Auch bei Druckschwankungen im Inneren der Zelle oder im äußeren Gas kann sich die Zweiphasengrenze zwischen Elektrolyt und Gas innerhalb der Gasdiffusionselektrode verschieben. Unter Umständen kann dabei sogar die Zweiphasengrenze in einen Bereich außerhalb der auf der Diffusionsbarriere befindlichen Katalysatorschicht verschoben werden, so daß die Ausbildung der Dreiphasengrenze vollkommen verhindert wird und die Zelle damit ganz ausfällt. Unterschiedliche Anströmverhältnisse des Gases auf der Außenseite der Diffusionsmembran können ebenfalls zu einer Verschiebung der Zweiphasengrenze Elektrolyt-Gas führen. Die Diffusions- und Benetzungseigenschaften der Diffusionsbarriere sind temperaturabhängig, so daß auch die Ausbildung der Dreiphasengrenze temperaturabhängig wird. Bei unvollständiger Umsetzung des Gases an der Elektrode geht das Gas im Elektrolyt in Lösung. Bei der Sensorzelle diffundiert dann das Gas zur Gegenelektrode und in Dreielektrodensystemen auch zur Bezugselektrode, wo eine Umsetzung analog zur Arbeitselektrode stattfindet. Durch diesen sogenannten Gasschluß geht die Proportionalität des Zellensstroms zur Gaskonzentration verloren und damit auch die Linearität des Sensors. In einer Brennstoffzelle geht bei einem derartigen Gasschluß das Gas für die elektrochemische Umsetzung verloren, so daß der Wirkungsgrad der Zelle erheblich verschlechtert wird.

Hier setzt die Erfindung an. Es liegt die Aufgabe zugrunde, die kritische Dreiphasengrenze an der Gasdiffusionselektrode so zu stabilisieren, daß die elektrischen Spezifikationen (Empfindlichkeit bei der Meßzelle und Wirkungsgrad bei der Brennstoffzelle) auch bei wechselnden äußeren Einflüssen mechanischer oder strömungstechnischer Art reproduzierbar konstant bleiben.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise mit relativ wenig Aufwand dadurch gelöst werden, daß die Diffusionsbarriere an ihrer Innenseite mit einer semipermeablen Membran beschichtet wird. Die Innenseite ist dabei die dem Elektrolyt zugewandte Fläche, d. h. die dem Gaseintritt gegenüberliegende Seite der Diffusionsbarriere.

Die Diffusionsbarriere kann aus einer Polymermembran oder bevorzugt aus einer dünnen Keramikplatte bestehen.

Vorteilhaft wird die semipermeable Membranschicht mit einer Dicke von 100 µm bis 700 µm, vorzugsweise 300 µm bis 600 µm, auf die Diffusionsbarriere aufgebracht.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Mit der Erfindung werden folgende Vorteile erzielt:

- Die Membran-Beschichtung führt zu einer optimalen Benetzung der mit dem Katalysator beschichteten Gasdiffusionselektrode. Dadurch wird eine optimale Ausnutzung der katalytisch wirksamen Elektrodenoberfläche erreicht.
- Die Dreiphasengrenze wird gegen eine Verschiebung ins Innere der Zelle stabilisiert, da die Membranschicht den Elektrolyten am Katalysator fixiert.
- Bei Verwendung einer hydrophoben Polymermembran als Diffusionsbarriere wird der Elektrolyt gegen eine Verschiebung nach außen stabilisiert. Auf diese Weise befindet sich die Dreiphasengrenze insgesamt im stabilen Gleichgewicht und reagiert daher bei Auslenkungen aus der Ruhelage nach innen oder außen mit rückstellenden Kräften.
- Die optimale Benetzung der Elektrode verhindert auch eine Gasdiffusion durch den verbleibenden, nicht mit Elektrolyt gefüllten Innenraum der Zelle (Gasschluß).

Dadurch bleibt die Linearität einer Sensorzelle auch bei höheren Gaskonzentrationen gewährleistet. Bei Brennstoffzellen wird durch Vermeidung des Gasschlusses der Wirkungsgrad verbessert.

Im folgenden werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand von Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt Fig. 1 den Aufbau einer Gasdiffusionselektrode, Fig. 2 einen Gassensor mit Gasdiffusionselektrode und Fig. 3 eine Brennstoffzelle mit Gasdiffusionselektroden.

Die Gasdiffusionselektrode gemäß Fig. 1 besteht (von außen nach innen gesehen) aus einer gasdurchlässigen hydrophoben 300 µm dicken PTFE-Membran 1, mit einer katalytisch aktiven Schicht 2 und einer Polyhydantoinbeschichtung 3. Der Katalysator, z. B. Rhodium oder Platin-Mohr wird auf die PTFE-Membran aufgedampft oder aufgesputtert. Eine 500 µm dicke Membranschicht wird in situ nach der sogenannten Phasenversionsmethode auf die Platin-Mohr beschichtete PTFE-Membran aufgebracht. Die Grundlagen dieser Methode sind bekannt und beispielsweise in Mikrofiltration mit Membranen S. Ripperger, VCH 1992 beschrieben. Ausgehend von Polymerlösungen (Gießlösungen), die mit einem Naßauftrag im Bereich von 50 bis 500 µm auf ein Substrat gebracht werden, kann der Membranbildungsprozeß durch

- a) Verdunsten eines Teils des Lösungsmittels oder

- einer Lösungsmittelkomponente,
 b) Temperaturänderung oder durch
 c) Zugabe einer weiteren Komponente (Fällungs-
 koagulation, vorzugsweise mit Wasser)

erfolgen.

Ebenfalls bekannt sind die zur Membranherstellung eingesetzten Polymeren sowie deren Lösungsmittel, die zur Herstellung der Gießlösung dienen. Gängige Membranpolymere sind z. B. Zelluloseester, Polyamide, Polysulfone, Fluorpolymerisate, Polyacrylnitrile, Polyimide und Polyolefine. Weitere geeignete Membranpolymere sind z. B. Polyetherketone, Polysulfone mit cycloaliphatischen Diolkomponenten sowie Polyhydantoin (siehe DE 24 31 071), die sich neben ihrer pH-Beständigkeit im stark sauren Milieu durch eine relativ starke Hydrophilie auszeichnen. Polyhydantoinmembranen sind aus diesen Gründen für die erfindungsgemäßen membranbeschichteten elektrochemischen Elektroden besonders gut geeignet.

Bekannt sind auch Entwicklungen zur Herstellung von hydrophilisierten Membranen ausgehend von hydrophoben Polymeren, wie Polyvinylidenfluorid oder Polysulfon bzw. Polyethersulfon, die sich durch besondere Chemikalien- und pH-Stabilität auszeichnen. Als Beispiele werden angegeben:

- Blends von Polyvinylidenfluorid oder Polysulfon mit Polyvinylpyrrolidon,
- hydrophile Beschichtung der inneren Struktur,
- Aufpfropfen eines hydrophilen Molekülteils an das vorhandene Gerüstpolymer, z. B. durch Plasma- oder Coronabehandlung.

Besonders vorteilhaft sind Membranen mit hohen Feststoffanteilen. So konnten mit Membranschichten bestehend aus ca. 85 Teilen Titandioxid und 15 Teilen Polysulfon besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden. In Parallelbeispielen wurden anstelle von Polysulfon das hydrophilere Polyhydantoin (Bayer AG) eingesetzt. Die mit den entsprechenden TiO_2 -haltigen Polyhydantoinmembranen beschichtete Sensoren zeigten ebenfalls hervorragende Testresultate und zeichneten sich durch eine sehr gute Benetzbarkeit mit der Elektrolytflüssigkeit aus. Neben Titandioxid, das zur Polymergießlösung zugesetzt wird, kommen weitere Füllstoffe wie z. B. Zinkoxid, Talkum, Bariumsulfat, Zeolithe, Bentonite, Calciumcarbonat, Kieselsäure, Aerosile (Fa. Degussa) oder mikrokristalline Zellulose in Frage. Diese Füllstoffe können entweder unbehandelt oder an der Oberfläche chemisch modifiziert, z. B. hydrophilisiert sein.

Es hat sich herausgestellt, daß derartige semipermeable hydrophilisierte Membranschichten sehr gut mit Wasser oder wäßrigen Lösungen benetzbar sind. In wäßrigen Elektrolyten besitzen solche Membranschichten eine Leitfähigkeit von ca. 500 mS, die für Ionenleitungszwecke vollkommen ausreicht.

Wie in Fig. 2 und Fig. 3 dargestellt, steht der Elektrolyt mit der Membranschicht in Kontakt.

Die Sensorzelle gemäß Fig. 2 besteht aus der mit der Membranschicht 3 überzogenen Gasdiffusionselektrode gemäß Fig. 1 (mit PTFE-Membran 1 und katalytisch aktiver Schicht 2), dem Meßzellenelektrolyt 4 und der Gegenelektrode 5, die in ein Gehäuse 6 eingebaut sind. Aufgrund der hervorragenden Benetzungseigenschaften der hydrophilen Membranschicht auf fast allen Festkörperoberflächen ist eine sehr zuverlässige und gute

elektrisch leitende Verbindung zwischen der Gasdiffusionselektrode 1, 2, 3 und dem Elektrolyt 4 gewährleistet. Das zu messende Gas diffundiert von oben her durch die PTFE-Membran 1 und wird an der an der Grenzfläche zwischen katalytisch aktiver Schicht 2 und Membranschicht 3 befindlichen Dreiphasengrenze elektrochemisch umgesetzt. Die gebildeten Ionen erzeugen dann in einem mit den Elektroden über die Anschlußdrähte 7, 8 verbundenen äußeren Stromkreis ein gasspezifisches konzentrationsabhängiges Meßsignal.

Bei der in Fig. 3 schematisch angedeuteten Brennstoffzelle wird durch elektrochemische Reaktion zweier Gase ein elektrischer Strom erzeugt. Die Brennstoffzelle ist hier auf beiden Seiten mit einer Gasdiffusionselektrode gemäß Fig. 1 ausgerüstet. Das eine Gas 9 tritt durch die mit der Membranschicht 3a versehene Gasdiffusionselektrode 1a, 2a und das andere Gas 10 von der gegenüberliegenden Seite her in die mit der Membranschicht 3b versehene Gasdiffusionselektrode 1b, 2b in den mit einem Elektrolyt 11 gefüllten Reaktionsraum ein. Das Reaktionsgemisch 12 verläßt die Brennstoffzelle durch einen (nicht gezeigten) Auslaß.

Anstelle der Gasdiffusionsmembran 1 kann auch eine dünne poröse keramische Platte als Diffusionsbarriere verwendet werden. Als keramische Materialien kommen Metalloxide, z. B. Al_2O_3 , Metallnitride, z. B. Siliciumnitrid und Metallsilikate in Betracht. Die Dicke der keramischen Platte liegt im Bereich von 0,2 mm bis 2 mm, vorzugsweise zwischen 0,6 und 1,5 mm. Die Porengröße liegt in der Größenordnung von 10 nm. Ein besonderer Vorteil der keramischen Diffusionsbarriere liegt darin, daß die Gasdiffusion in der Keramikplatte praktisch temperaturunabhängig ist.

Ausführungsbeispiel

Als Trägermembran diene eine Platin-Mohr-beschichtete poröse Teflonfolie.

A. Herstellung der Polymergießlösung (TiO_2 -haltige Polyhydantoinlösung)

89,7 g Polyhydantoin (Folienhydantoin, Bayer AG) wurden mit Hilfe eines Rührers in 40%iger 0 g N-Methylpyrrolidon (NMP) gelöst. Mit Hilfe eines schnell drehenden Rührers wurden in diese Polymerlösung 508,3 g Titandioxid eindispersiert. Diese füllstoffhaltige Gießlösung wurde anschließend im Vakuum entgast.

B. Membranbeschichtung

Die füllstoffhaltige Polymergießlösung gemäß A wurde mit Hilfe eines Rakels mit einem Naßauftrag von 250 µm auf die Platin-Mohr-beschichtete Teflonfolie (Substrat) aufgetragen, in Wasser koagulierte und anschließend mit Frischwasser gewaschen und getrocknet.

Patentansprüche

1. Gasdiffusionselektrode für elektrochemische Zellen mit einer gasdurchlässigen, porösen Diffusionsbarriere (1), die in feinverteilter Form einen elektrisch leitenden Katalysator (2) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbarriere an ihrer Innenseite mit einer semipermeablen Membran (3) beschichtet ist.
2. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbarriere

(1) aus einer Polymermembran besteht.

3. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Diffusionsbarriere (1) aus einer dünnen Keramikplatte besteht.

4. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1 bis 3, 5
dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der semipermeablen Membranschicht (3) 100 µm bis 700 µm, vorzugsweise 300 bis 600 µm beträgt.

5. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1 bis 4, 10
dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophile semipermeable Membranschicht aus Polysulfon, Polyvinylidenfluorid, Polyamid oder Polyhydantoin besteht.

6. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1 bis 5, 15
dadurch gekennzeichnet, daß der hydrophilen semipermeablen Membranschicht (3) Füllstoffe zugesetzt sind, wobei der Gehalt an Füllstoff vorzugsweise höher ist als der Polymergehalt.

7. Gasdiffusionselektrode nach Anspruch 1 bis 6, 20
dadurch gekennzeichnet, daß die semipermeable Membranschicht aus 15 bis 25 Teilen Polysulfon und 85 bis 75 Teilen Titandioxid bzw. 15 bis 25 Teilen Polyhydantoin und 85 bis 75 Teilen Titandioxid besteht.

25

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

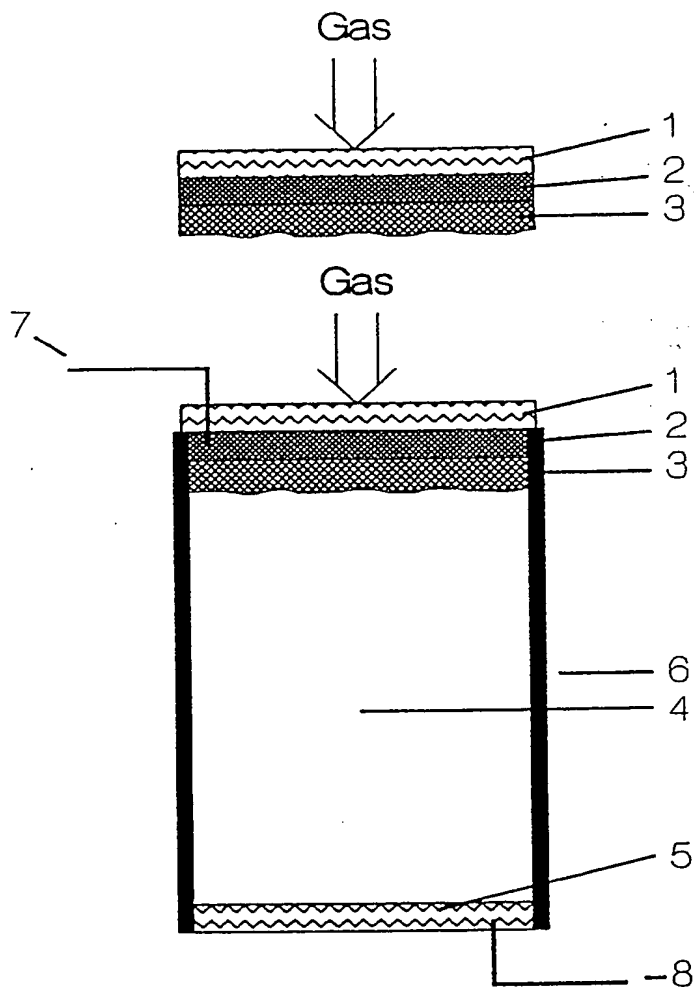


Fig.1

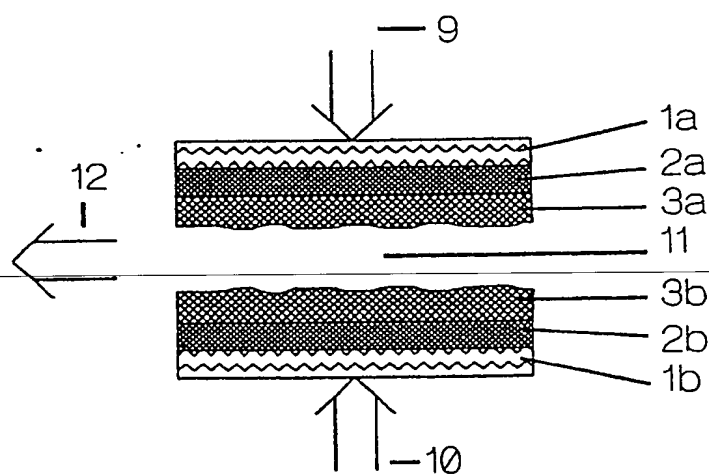


Fig.2

Fig.3

- Leerseite -